

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-267832

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G02F 1/1335

(21)Application number : 2001-071898

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.03.2001

(72)Inventor : ITO DAICHI
TSUJII MASAYA
WATANABE AKIHIKO

(54) COLOR FILTER USING RESIN BLACK MATRIX AND COLOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color filter generating no display abnormality due to turbulence of an applied electric field in an IPS(in-plane switching) mode liquid crystal display device and to provide the color liquid crystal display device.

SOLUTION: In the color filter comprising a resin matrix and a coloring layer arranged on a transparent substrate, the color filter and the color liquid crystal display device are characterized by having the resin black matrix consisting of particles with $\geq 1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ volume resistivity and a polymer and by having $\leq 100 \text{ } \mu\text{m}$ surface roughness of the resin black matrix.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-267832

(P2002-267832A)

(43) 公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ(参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
G 0 2 F 1/1335	5 0 0	G 0 2 F 1/1335	5 0 0 2 H 0 9 1
	5 0 5		5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-71898(P2001-71898)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成13年3月14日(2001.3.14)	(72) 発明者	伊藤 大知 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	辻井 正也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	渡邊 昭彦 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂ブラックマトリックスを用いたカラーフィルターおよびカラー液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】IPS方式液晶表示装置において、印加電界の乱れにより表示異常が発生しない、カラーフィルター、およびカラー液晶表示装置を提供する。

【解決手段】透明基板上に樹脂マトリックス、および着色層を設けたカラーフィルターにおいて、上記樹脂ブラックマトリックスが体積抵抗率 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の粒子とポリマーからなり、該樹脂ブラックマトリックスの表面粗度が100オングストローム以下であることを特徴とするカラーフィルター、およびカラー液晶表示装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上に樹脂マトリックス、および着色層を設けたカラーフィルターにおいて、上記樹脂ブラックマトリックスが体積抵抗値 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の粒子とポリマーからなり、該樹脂ブラックマトリックスの表面粗度が 100 オングストローム以下であることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項2】上記カラーフィルターの最上面に透明層を設け、該透明層の表面抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega / \square$ より大きいことを特徴とする請求項1に記載のカラーフィルター。

【請求項3】上記粒子に酸化チタンを用いたことを特徴とする請求項1または2に記載のカラーフィルター。

【請求項4】上記粒子にシリカ被覆酸化チタンを用いたことを特徴とする請求項1または2に記載のカラーフィルター。

【請求項5】上記ポリマーにアクリル樹脂を用いたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のカラーフィルター。

【請求項6】上記ポリマーにポリイミド樹脂を用いたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のカラーフィルター。

【請求項7】樹脂ブラックマトリックス中のポリマー含有比率が 20 重量%以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のカラーフィルター。

【請求項8】樹脂ブラックマトリックスの膜厚 $1 \mu\text{m}$ あたりの光学密度が 2.0 以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のカラーフィルター。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載のカラーフィルターを用いたことを特徴とするカラー液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、カラー液晶表示装置、およびカラーフィルターに関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は基本的に2枚の基板間に液晶層が挟み込まれた構造を取っている。液晶表示装置内部の液晶層が電場印加に伴って示す電気光学応答を利用することにより明暗が表現できる。さらに上記基板の一方に色選択性を有する画素からなるカラーフィルターを用いることによりカラー表示も可能となる。

【0003】上記カラー液晶表示装置において、カラーフィルターの画素間、あるいは駆動回路部分など光の透過の防止が必要な部分には遮光膜としてブラックマトリックスが設けられる。遮光剤としては、クロム、ニッケル、アルミニウムなどの消光係数の大きな素材が採用されている。これらの金属遮光剤を用いた遮光膜の成膜方法としては、蒸着法、スパッタ法が一般的であり、該遮光膜のパターン化は、フォトリソグラフィーによって行

われる。典型例としては、上記方法で成膜された金属薄膜上にフォトリソを塗布、乾燥した後、フォトリソを介して紫外線を照射してレジストパターンを形成後、エッチング、レジスト剥離の工程を経て製造される。しかしながら、この方法では工程の煩雑から製造コストが高くなり、したがって、カラーフィルター自体のコストが高くなる。さらに、この金属薄膜により形成されたブラックマトリックスを有する液晶表示装置では、金属薄膜表面の反射率が高いため、強い外光に照射されると、反射光が強く表示品位が著しく低下するという問題が生じる。

【0004】このため、金属以外の遮光剤としてカーボンブラックが利用されており、特開平9-15403号公報に示されるごとく、樹脂とカーボンブラックからなる組成物を適当な溶剤に分散してペーストを作成し、該ペーストを液晶基板上に塗布しパターニングすることによってブラックマトリックスが形成される。金属遮光膜を用いる金属ブラックマトリックスに対して、該ブラックマトリックスは樹脂を用いるため樹脂ブラックマトリックスと呼ばれる。この場合においても遮光膜のパターン化は上述のフォトリソグラフィーと同様の方法によって行われる。該ブラックマトリックスはペースト塗布法で成膜されること、反射率の低いカーボンブラックを遮光剤としていることから、プロセスの低コスト化が図れるとともに、金属遮光膜と比較して反射率を低減できることなどの長を有する。

【0005】また、液晶表示装置内の液晶構造としては、現在Twisted Nematic (TN) 構造と呼ばれる液晶構造、すなわち厚み方向にわたってねじられた構造をとらせる方式が最も一般的である。しかし、TN方式による液晶表示では視野角が狭いという問題があり、視野角拡大フィルム等を用いて視野角を広げているのが現状である。

【0006】このTN方式に代わり、近年広視野角が得られる液晶表示方法として、特開平7-159786号公報にあるようなインプレーンススイッチング (IPS) 方式と呼ばれる方式が注目されている。本方式では、液晶分子を電極基板に平行に配向させるとともに、一方の基板の上にのみ楕円形状の電極を対向させて形成し、対向電極間、すなわち、液晶層内方向に電界を加えて液晶を層面内で回転させることによって透過光量を調節する。

【0007】しかし、上記IPS方式では電界が液晶層内方向にかかるため、対向基板のブラックマトリックスの電気抵抗が低いと電界が正常に印加されず、液晶配向に乱れが発生して表示ムラの原因となるという問題が生じる。したがって、IPS方式の液晶表示装置に用いるブラックマトリックスは高い遮光性を有するだけでなく高い抵抗値を示す必要がある。例えば特開平9-5763号公報では、ブラックマトリックスに、ポリイミド

樹脂を基材として含む電気抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の材料を用いることを提案している。また、特開平10-73810号公報、特開平10-82998号公報、特開平10-170958号公報では、カーボン等を分散したペーストで体積抵抗値が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の材料を用いることを提案している。

【0008】このため、導電体である金属を遮光剤として用いた金属ブラックマトリックスはIPS方式には不適切である。樹脂ブラックマトリックスは、特開平10-82998号公報で報告されているように、カーボンブラックを遮光剤として用いた場合、遮光性は高いものの、電気抵抗が低いと高抵抗化は難しい。カーボンブラックの組成比率を減少させることによって高抵抗化を図ることは可能であるが、その際には高い遮光性を保てないという問題がある。一方、特開昭64-26820号公報、特開平1-141963号公報などで、高い電気抵抗を有する遮光剤として酸化チタン(TiO_2)、一般に x/y は $1/2$ より大いあるいはチタン酸窒化物(TiN_xO_y)、一般に $0 \leq x < 1.25$ 、 $0.16 < y < 2.0$)を用いた樹脂ブラックマトリックスが提案されている。一般的にチタン酸窒化物の方が酸化チタンよりも遮光性は優れているので、チタン酸窒化物はブラックマトリックス用遮光剤としてより適している。

【0009】しかし、上記酸化チタンなどを用いた体積抵抗値が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となる樹脂ブラックマトリックスからなるカラーフィルターを用いたIPS方式液晶表示装置においても、印加電界の乱れにより表示異常が発生することが問題になっている。特に該装置でブラック表示を行った場合、液晶配向の乱れにより画素部からバックライト光漏れが起こり、完全なブラック状態とならないという問題点を有する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来の液晶表示装置の問題点を解決し、印加電界の乱れによる表示異常を防止し、特に液晶配向の乱れによる画素部からの光漏れを防ぎ、高品位なブラック表示が可能なカラーフィルターおよびカラー液晶表示装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は上述した目的を達成するために、鋭意検討した結果、次の発明に達した。すなわち、

(1) 透明基板上に樹脂マトリックス、および着色層を設けたカラーフィルターにおいて、上記樹脂ブラックマトリックスが体積抵抗値 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の粒子とポリマーからなり、該樹脂ブラックマトリックスの表面電度が 100 オングストローム以下であることを特徴とするカラーフィルター。

【0012】(2) 上記カラーフィルターの最上面に透明層を設け、該透明層の表面抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega / \square$

より大きいことを特徴とする前記(1)に記載のカラーフィルター。

【0013】(3) 上記粒子に酸化チタンを用いたことを特徴とする前記(1)または(2)に記載のカラーフィルター。

【0014】(4) 上記粒子にシリカ被覆酸化チタンを用いたことを特徴とする前記(1)または(2)に記載のカラーフィルター。

【0015】(5) 上記ポリマーにアクリル樹脂を用いたことを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のカラーフィルター。

【0016】(6) 上記ポリマーにポリイミド樹脂を用いたことを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のカラーフィルター。

【0017】(7) 樹脂ブラックマトリックス中のポリマー含有比率が 20 重量%以上であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載のカラーフィルター。

【0018】(8) 樹脂ブラックマトリックスの膜厚 $1 \mu\text{m}$ あたりの光学密度が 2.0 以上であることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載のカラーフィルター。

【0019】(9) 前記(1)～(8)のいずれかに記載のカラーフィルターを用いたことを特徴とするカラー液晶表示装置。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0021】IPS方式のカラー液晶表示装置において、印加電界の乱れによる表示不良を防止するためには、カラーフィルターのブラックマトリックス部の体積抵抗値を $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上に保持するとともに、表面抵抗値を $1 \times 10^{13} \Omega / \square$ 以上に保持することが重要である。

【0022】本発明のカラーフィルターは、透明基板に遮光性粒子とポリマーからなる黒色ペーストを塗布し、その上からレジストを塗布、乾燥した後、フォトマスクを介して光を照射してレジストパターンを形成後、エッチング、レジスト剥離の工程を経て製造される樹脂マトリックスが用いられる。

【0023】該遮光性粒子およびポリマーの体積抵抗値は、単位面積、単位長さあたりの抵抗値を示し、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。ここで遮光性粒子の体積抵抗値は、遮光性粒子となる粉体試料に $50 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の圧力を印加して形成した圧粉体の上下に設けられた電極面に所定の電圧を印加し、その時の電流から求められる。また、上記ポリマーの体積抵抗率は、ガードリング付きの三端子法でポリマー塗膜の上下に設けられた電極面に所定の電圧を印加し、その時の電流から求められる。または、

基板上に形成された対向する電極をポリマー塗膜で覆い、該対向電極に所定の電圧を印加して電流値および電極形状をもとに求めてよい。

【0024】上記樹脂ブラックマトリックスの体積抵抗値は $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。ここで、体積抵抗値は、単位面積、単位長さあたりの抵抗値を示し、ポリマー体積抵抗率測定と同様に、ガードリング付きの三端子法で樹脂ブラックマトリックスに用いられる黒色ペースト塗膜の上下に設けられた電極面に所定の電圧を印加し、その時の電流から求められる。または、基板上に形成された対向する電極を樹脂ブラックマトリックスに用いられる黒色ペーストの塗膜で覆い、該対向電極に所定の電圧を印加して電流値および電極形状をもとに求めてよい。

【0025】また、上記樹脂ブラックマトリックスの表面抵抗値は $1 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であることが好ましい。ここで、表面抵抗値とは、基板上に厚膜が $1 \mu\text{m}$ の樹脂ブラックマトリックスに用いられる黒色ペースト塗膜を、JIS-K6911で規定されているように、リング電極式電気抵抗測定装置を用いて測定した値である。

【0026】加えて、上記樹脂ブラックマトリックスの表面粗度は100オングストローム以下であることが好ましく、60オングストローム以下であることがより好ましい。ここで表面粗度とは、樹脂ブラックマトリックス塗膜の表面の凹凸を示す算術平均粗さRaであり、定義および測定方法はJIS-B0601に規定されている。すなわち、触針式膜厚計によって一定距離を走査した時の表面の凹凸を表す粗さ曲線から、その平均線の方向に基準長さLだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方向にX軸を、縦方向にY軸を取り、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表したときに、下記の式で換算したものである。

【0027】

【式1】

$$Ra = (1/L) \int_0^L |f(x)| dx$$

【0028】カットオフ値、および評価長さJIS-B0601規定の標準値を使用することが好ましい。体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であっても、表面粗度が100オングストロームより大きい樹脂マトリックスからなるカラーフィルターを用いた液晶表示装置では、全画面をブラック表示した時に、液晶配向が一部乱れ、バックライト光が透過して画素部から光漏れが起こる。該現象は、表面粗度が60オングストローム以下、かつ表面抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上の樹脂などからなる透明層を設けても、樹脂ブラックマトリックスの表面粗度が100オングストロームより大きい場合には誘起される。

【0029】上記樹脂ブラックマトリックスに使用する

黒色ペーストは、遮光性粒子となる黒色顔料、分散剤、溶媒を、3本ロールミルなどのロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミルなどのメディア攪拌型分散機、超音波分散機などによって分散した顔料分散液に、バインダーポリマー、溶媒などを含んだ希釈ワニスを添加して製造される。上記工程中の分散機による顔料分散工程において、顔料粒子加える破砕、剪断力は、メディア型分散機の場合、分散機中の滞留時間や、分散機への充填メディアの種類、メディア攪拌速度などで制御することができる。上記ペースト中の顔料粒子の平均粒子径を小さくする程、その塗膜の表面粗度は小さくなる。このため上記分散機の運転条件を最適化することにより、該平均粒子径は $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、また $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、該ペースト中の顔料粒子の粒子径分布は正規分布で、かつ標準偏差は小さく、単分散に近い状態になることが好ましい。

【0030】しかし、上記メディア攪拌型分散機などによって、機械的破砕力、剪断力に加え、該ペースト中の顔料粒子を小さくする程、顔料粒子間の相互作用が大きくなり、分散処理後顔料粒子が経時的に再凝集を起こす。一部顔料粒子が再凝集を起こしたペーストは、基板への塗布工程において粒欠点が発生し、工程収率を低下させる。顔料粒子の再凝集はペースト粘度を増大させる。このため、該ペーストは希釈ワニスを添加した直後の粘度で、添加後3ヶ月後の粘度を割った値が1.2以下となることが好ましい。

【0031】また、本発明のカラーフィルターは、樹脂ブラックマトリックスおよび着色層の上から透明層を設けることが好ましい。該透明層は、着色層の樹脂ブラックマトリックスへの乗り上げによって生じる、画素部と乗り上げ部の段差を埋めて平坦化する役割を担う。樹脂ブラックマトリックスと同様に、上記透明層の体積抵抗値は $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましい。また、該透明層の表面抵抗値は $1 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であることが好ましい。該透明層は、エポキシ樹脂、アクリルエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサンポリマ系樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素酸含有ポリイミド樹脂、ポリイミドシロキサン樹脂、ポリマレイミド樹脂が好ましく用いられるが、特にこれらに限定されない。また、該透明層はポリマー溶液中に硫酸バリウムなどの透明粒子を分散したペーストも好ましく用いられるが、特にこれらには限定されない。

【0032】本発明のカラーフィルターの樹脂ブラックマトリックスに用いる遮光性粒子は、チタン酸窒化物、あるいは該チタン酸窒化物を SiO_2 でコーティングしてさらに体積抵抗値を向上したシリカ被覆チタン酸窒化物を用いることが好ましい。本発明で使用するチタン酸窒化物は一般に TiN_xO_y （ただし、 $0 < x <$

2. 0、0.1 < y < 2.0) の組成からなり、以下の方法で製造されるが、特にこれらに限定されるものではない。(1) 二酸化チタンまたは水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報)。(2) 二酸化チタンまたは水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭61-201610号公報参照)。該チタン酸窒化物、あるいはそのシリカ被覆物の一次粒子径は100nm以下、より好ましくは60nm以下である。一次粒子径は、電子顕微鏡による算術平均により求めることができる。

【0033】本発明のカラーフィルターの樹脂ブラックマトリックスに用いるポリマーとしては、感光性、非感光性のいずれも使用され、具体的にはポキサン樹脂、アクリルエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサンポリマ系樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素酸含有ポリイミド樹脂、ポリイミドシロキサン樹脂、ポリイミド樹脂などが用いられるが、特にポリイミド樹脂は、樹脂の前駆体樹脂とチタン酸窒化物から製造されるペーストが保存安定性に優れること、得られるブラックマトリックスが平坦性、塗布性、耐熱性の点ですぐれていることなどの特徴を有するので好ましく用いられる。

【0034】本発明のカラーフィルターの樹脂ブラックマトリックスの透光性粒子とポリマーの重量比は、ポリマー含有比率が20重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがより好ましい。重量比が20重量%より小さいと、樹脂ブラックマトリックスの、該ブラックマトリックスが形成される基板に対する密着力が低下し、カラーフィルターと対向基板を張り合わせで液晶を注入する液晶表示装置製造工程で、ブラックマトリックスが剝離するなどの問題が生じる。

【0035】本発明のカラーフィルターの樹脂ブラックマトリックスの光学濃度(optical density, OD値)は波長430〜640nmの可視光域において膜厚1μmあたり2.0以上が好ましく、より好ましくは3.0以上である。ここでOD値は例えば顕微分光器(大塚電子製MCPD2000)を用いて下記の関係式より求めたものである。

$$【0036】OD値 = \log_{10} (I_0/I)$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 I は透過光強度である。なお、OD値は膜厚に比例するので、透光性の大きさを本発明では1μmあたりのOD値として示している。OD値が2.0より小さい場合、液晶駆動時の表示のコントラストが低下し、表示品位が悪くなる。すなわち、ブラックマトリックスにより十分に遮光されず、液晶表示装置内に形成された薄膜トランジスタなどに光が入射した場合、薄膜トランジスタの誤作動を生じる場合がある。樹脂ブラックマトリックスの膜厚としては、ブラックマトリックスとして使用可能な範囲であれば特に

限定されないが、好ましくは、0.5〜2.0μm、より好ましくは0.7〜1.5μmである。

【0037】本発明のカラーフィルター画面は、製造プロセスの簡便さや、耐熱性、耐光性などの面から顔料分散された着色樹脂膜を用いることが好ましい。着色剤に用いられる顔料には特に制限はないが、耐光性、耐熱性、耐薬品性に優れたものが望ましい。代表的な顔料の具体的な例をカラーインデックス(CI)ナンバーで示す。黄色顔料の例としてはビグメントイエロー1、2、13、14、17、20、24、83、86、93、94、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173などが挙げられる。橙色顔料の例としてはビグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65などが挙げられる。赤色顔料の例としてはビグメントレッド9、97、122、123、144、149、166、168、177、190、192、215、216、224などが挙げられる。紫色顔料の例としてはビグメントバイオレット19、23、29、32、33、36、37、38などが挙げられる。青色顔料の例としてはビグメントブルー15(153)、154、155(6など)、21、22、60、64などが挙げられる。緑色顔料の例としてはビグメントグリーン7、10、36、47などが挙げられる。なお、顔料は必要に応じて、ロジ処理、酸性基処理、塩基性基処理などの表面処理が施されているものを使用してもよい。

【0038】上記着色樹脂膜として用いられる樹脂に特に制限はなく、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂などを使用することができる。パターン形成の容易さの点からは感光性のアクリル樹脂を用いることが好ましい。しかし、耐熱性、耐薬品性の面からはポリイミド樹脂を用いることが好ましい。

【0039】また、本発明のカラーフィルターを電極が形成された対向基板と張り合わせ、液晶を注入することにより、カラー液晶表示装置を得ることができる。該装置は、液晶の配向を制御するために対向電極によって印加される電界を乱すことがないため、高品位な画像を得ることができる。特にブラック表示時に、画面部からバックライト光漏れがない高品位なブラック表示が可能となる。

【0040】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を詳しく説明するが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【0041】<実施例1>アープチクロタン(3825g)溶媒中で、ヒドロメリット酸二無水物(149.6g)、ペンゾフェノントラカルボン酸二無水物(225.5g)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン

(69.5g)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(210.2g)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(17.4g)を60℃、3時間反応させた後、無水マレイン酸(2.25g)を添加し、さらに60℃、1時間反応させることによって、前駆体であるポリアミック酸溶液(ポリマー濃度15重量%)を得た。

【0042】前記ポリアミック酸溶液にN-メチル-2-ピロリドンを追加してポリマー濃度5重量%とし、電極が形成された無アルカリガラス基板上に、スピナーによって塗布した後、熱硬化処理を施して厚さ1.0μmの塗膜を形成した。この塗膜の体積抵抗を電気抵抗測定装置R8340(アドバンテスト製)により測定したところ、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。また、遮光性粒子に用いるチタン酸窒化物粉末を50kgf/cm²に加圧して形成した圧粉体の体積抵抗を、電気抵抗測定装置R6451A(アドバンテスト製)で測定したところ、 $5.1 \Omega \cdot \text{cm}$ となった。

【0043】前記チタン酸窒化物粉末11.2gを用い、前記のポリマー濃度15重量%のポリアミック酸溶液18.7g、N-メチル-2-ピロリドン57.2g、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート12.9gをジルコニアビーズ10gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで40分間分散処理後、ジルコニアビーズを過渡により除去し、分散液を得た。この分散液27.5gに、前記のポリマー濃度15重量%のポリアミック酸溶液3.7g、γ-ブチロラクトン1.0g、N-メチル-2-ピロリドン6.0g、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート1.8gを添加混合し、非感光性黒色ペーストを得た。

【0044】上記ペーストを無アルカリガラス基板上にダイコーターにて塗布後、145℃でプリベークを行い、290℃に加熱して熱硬化を行い、厚さ1.0μmの塗膜を形成した。この時のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は70/30であった。この塗膜の表面粗度をサーフコム120A(東京精密製)にて測定したところ、6.0オングストロームであった。リング電極を用いた電気抵抗測定装置R8340(アドバンテスト製)により測定を行い、表面抵抗値は $5 \times 10^{16} \Omega/\square$ 、体積抵抗値は $2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、OD値を大塚電子製顕微分光度で測定したところ、3.6となった。

【0045】次に、上記塗膜の熱硬化処理を行う前に、ボジ型フォトレジストを塗布して、90℃で加熱乾燥してフォトレジスト被膜を形成した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬し、フォトレジストの現像、ポリイミド前駆体黒色着色膜のエッチングを同時にし、開口部を形成した。エッチング後、不要となったフォトリソグラフィレジスト層をメチルセロソルブアセテートに

て剥離した。エッチングされたポリイミド前駆体黒色着色膜を290℃に加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリックスを形成した。

【0046】さらに、下記の手順で画素を形成した。まず、γ-ブチロラクトンとN-メチル-2-ピロリドンの混合溶媒中で、ヒモリット酸二無水物(0.5モル当量)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(0.49モル当量)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.95モル当量)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(0.05モル当量)を反応させ、ポリアミック酸溶液(ポリマー濃度20重量%)を得た。このポリアミック酸溶液を200g取り出し、それにγ-ブチロラクトン186g、ブチルセロソルブ64gを追加して、ポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液を得た。ビグメントレッド177(アントラキノンレッド)4g、γ-ブチロラクトン40g、ブチルセロソルブ6gをガラスビーズ100gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを過渡により除去し、顔料濃度8重量%の分散液を得た。顔料分散液30gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、赤色ペーストを得た。

【0047】樹脂ブラックマトリックス上に赤色ペーストを塗布し、プリベークを行い、ポリイミド前駆体赤色着色膜を形成した。フォトリソグラフィレジストを用い、前記と同様な手段により、赤色画素を形成し、290℃に加熱して熱硬化を行った。

【0048】ビグメントグリーン7(フタロシアニングリーン)3.6g、ビグメントイエロー83(ベンジンイエロー)0.4g、γ-ブチロラクトン32g、ブチルセロソルブ4gをガラスビーズ120gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを過渡により除去し、顔料濃度10重量%の分散液を得た。顔料分散液32gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、緑色カラーペーストを得た。赤色ペーストを用いた時と同様に、緑色画素を形成し、290℃に加熱して熱硬化を行った。

【0049】前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液60gと、ビグメントブルー15(フタロシアニンブルー)2.8g、N-メチル-2-ピロリドン30g、ブチルセロソルブ10gをガラスビーズ150gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを過渡により除去し、青色カラーペーストを得た。前記と同様の手段により、青色画素を形成し、290℃に加熱して熱硬化を行った。

【0050】さらに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液を希釈して作成した透明形成材を塗布し、290℃に加熱して熱硬化を行い、透明

層を形成して、カラーフィルターを作製した。この透明層のみを、ガラス基板に厚さ $1.0\mu\text{m}$ の塗膜として形成し、樹脂ブラックマトリックスと同様の方法で表面抵抗値を測定したところ、 $1\times 10^{15}\Omega/\square$ 以上であった。

【0051】このカラーフィルター上にポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。また、同様にTFP素子および対向する櫛形電極群からなる液晶表示素子用基板についても、ポリイミド系の配向膜を設け、ラビング処理を施した。この2枚の基板を樹脂ブラックマトリックスにかかるようにシール剤を塗布し貼り合わせた。次にシール部に設けられた注入口から液晶を注入した。液晶を注入後、注入口を封止し、さらに偏光板を基板の外側に貼り合わせることに伴ってIPS方式の液晶表示装置を作製したところ、高品位な表示が可能な液晶表示装置を得ることができた。

【0052】この装置は、特にブラック表示にてバックライト光漏れが起こらず、高品位な表示が可能である。この結果、暗室中にて印加電圧を変化させて、液晶の配向を変化させて、ホワイト表示時とブラック表示時の輝度比であるコントラスト値を色彩輝度計（トプコンBM-5A）にて測定し、280と良好な値が得られた。

【0053】＜実施例2＞遮光剤として、チタン酸窒化物の代わりにシリカ被覆チタン酸窒化物を用い、実施例1と同様の方法で、黒色ペーストを作成した。この時、シリカ被覆チタン酸窒化物粉末を $50\text{kg}\cdot\text{g}/\text{cm}^2$ に圧延して形成した圧粉体の体積抵抗は、 $4.4\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ となった。さらにこのペーストの厚さ $1.0\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この時のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は70/30であった。この塗膜の表面粗度をサーフコム120A（東京精密製）にて測定したところ、90オングストロームであった。電気抵抗測定装置R8340（アドバンテス製）により測定を行い、表面抵抗値は $9\times 10^{15}\Omega/\square$ 、体積抵抗値は $4\times 10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。また、OD値を大塚電子顕微分光器で測定したところ、3.6となった。

【0054】さらに、実施例1と同様の方法でカラーフィルター、およびIPS方式の液晶表示装置を作製したところ、コントラスト値が280と良好な値が得られた。

【0055】＜実施例3＞遮光性粒子にはチタン酸窒化物粉末38.2gを用い、アクリル樹脂（“マープルーフ”日本油脂社製）13.5g、ブチルセルソルブ58.2gをジルコニアビーズ100gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで40分間分散処理後、ジルコニアビーズをろ過により除去し、分散液を得た。この分散液27.5gに、前記のアクリル樹脂（“マープルーフ”日本油脂社製）2.5g、光重合性オリゴマー（“EB3700”ダイセルUCB社製）0.9g、光重合性モノマー（“TMP-A”共栄社油脂社

製）1.5g、光重合開始剤0.8g（“イルガキュア907”チバガイギー社製）、ブチルセルソルブ36.5gを添加混合し、感光性黒色ペーストを得た。前記アクリル樹脂溶液を、電極が形成された無アルカリガラス基板上に、スピンナーによって塗布した後、熱硬化処理を施して厚さ $1.0\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜の体積抵抗を電気抵抗測定装置R8340（アドバンテス製）により測定したところ、 $1\times 10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であった。

【0056】上記ペーストを無アルカリガラス基板上にダイコーターにて塗布後、145℃でプリベークを行い、250℃に加熱して熱硬化を行い、厚さ $1.0\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この時のチタン酸窒化物/アクリル樹脂の重量比は53/47であった。この塗膜の表面粗度をサーフコム120A（東京精密製）にて測定したところ、60オングストロームであった。リング電極を用いた電気抵抗測定装置R8340（アドバンテス製）により測定を行い、表面抵抗値は $4\times 10^{15}\Omega/\square$ 、体積抵抗値は $3\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。また、OD値を大塚電子顕微分光器で測定したところ、3.2となった。

【0057】次に、上記塗膜の熱硬化処理を行う前に、露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、モノエテルアミンに浸漬し、黒色着色膜のエッチングを同時に行い、開口部を形成した。エッチング後、黒色着色膜を250℃に加熱して熱硬化を行い、樹脂ブラックマトリックスを形成した。

【0058】さらに、実施例1と同様の方法でカラーフィルター、およびIPS方式の液晶表示装置を作製したところ、コントラスト値が240と良好な値が得られた。

【0059】＜実施例4＞実施例1と同様の方法で、黒色ペーストを作成した。さらにこのペーストの厚さ $1.0\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この時のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は70/30であった。この塗膜の表面粗度をサーフコム120A（東京精密製）にて測定したところ、60オングストロームであった。電気抵抗測定装置R8340（アドバンテス製）により測定を行い、表面抵抗値は $5\times 10^{15}\Omega/\square$ 、体積抵抗値は $4\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。また、OD値を大塚電子顕微分光器で測定したところ、3.6となった。

【0060】さらに、透明層形成材として、ボリアミック酸溶液の代わりに、硫酸バリウムをフィラーとして前記画素用ボリアミック酸溶液中で分散した透明層形成材を用いた以外は、実施例1と同様の方法でカラーフィルター、およびIPS方式の液晶表示装置を作製した。この透明層のみを、ガラス基板に厚さ $1.0\mu\text{m}$ の塗膜として形成し、樹脂ブラックマトリックスと同様の方法で表面抵抗値を測定したところ、 $4\times 10^{15}\Omega/\square$ であった。また、ブラック表示時に画素部からのバックライト

光漏れが起こった。コントラスト値が130と低く、表示品位が低下した。

【0061】＜実施例5＞ブラックマトリクス中のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比が82/18となる以外は実施例1と同様の方法で、黒色ペーストを作成した。さらにこのペーストの厚さ1.0 μ mの塗膜を形成した。この塗膜の表面粗度をサーフコム120A（東京精密製）にて測定したところ、80オングストロームであった。電気抵抗測定装置R8340（アドバンテスト製）により測定を行い、表面抵抗値は $7 \times 10^{11} \Omega/\square$ 、体積抵抗値は $4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、OD値を大塚電子製顕微分光器で測定したところ、5.0以上となった。

【0062】さらに、実施例1と同様の方法でカラーフィルター、およびIPS方式の液晶表示装置を作製したところ、前記工程でブラックマトリクス部分が基板から剝離して収率が著しく低下した。また、ブラック表示時に画素部からのバックライト光漏れが起こった。また、コントラスト値が30と低く、表示品位が低下した。

【0063】＜実施例6＞ブラックマトリクス中のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比が35/65となる以外は実施例1と同様の方法で、黒色ペーストを作成した。さらにこのペーストの厚さ1.0 μ mの塗膜を形成した。この塗膜の表面粗度をサーフコム120A（東京精密製）にて測定したところ、90オングストロームであった。電気抵抗測定装置R8340（アドバンテスト製）により測定を行い、表面抵抗値は $1 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上、体積抵抗値は $4 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、OD値を大塚電子製顕微分光器で測定したところ、1.9となった。

【0064】さらに、実施例1と同様の方法でカラーフィルター、およびIPS方式の液晶表示装置を作製したところ、ブラックマトリクスからの光漏れにより、薄膜トランジスタに光が入射して、表示品位が低下した。また、コントラスト値が150となった。

【0065】＜比較例1＞ジルコニアビーズの代わりにガラスビーズを用い、さらに分散時間を40分間から30分間に短縮し、前記条件以外は実施例1と同様の方法で、黒色ペーストを作成した。ガラスビーズはジルコニアビーズよりも比重が小さく、ビーズが与える破碎、剪断力は小さくなる。さらにこのペーストの厚さ1.0 μ mの塗膜を形成した。この時のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は70/30であった。この塗膜の表面粗度をサーフコム120A（東京精密製）にて測定したところ、120オングストロームであった。電気抵抗測定装置R8340（アドバンテスト製）により測定を行い、表面抵抗値は $7 \times 10^{13} \Omega/\square$ 、体積抵抗値は $4 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、OD値を大塚電子製顕微分光器で測定したところ、3.6となった。

【0066】さらに、実施例1と同様の方法でカラーフィルター、およびIPS方式の液晶表示装置を作製したところ、ブラック表示時に画素部からのバックライト光漏れが起こった。また、コントラスト値が5と低く、表示品位が著しく低下した。

【0067】＜比較例2＞遮光剤として、チタン酸窒化物の代わりにカーボンブラックを用い、実施例1と同様の方法で、黒色ペーストを作成した。この時、カーボンブラック粉末を50kgf/cm²に加圧して形成した圧粉体の体積抵抗は、0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下となった。さらにこのペーストの厚さ1.0 μ mの塗膜を形成した。この時のチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は70/30であった。この塗膜の表面粗度をサーフコム120A（東京精密製）にて測定したところ、60オングストロームであった。電気抵抗測定装置R8340（アドバンテスト製）により測定を行い、表面抵抗値は $8 \times 10^7 \Omega/\square$ 、体積抵抗値は $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、OD値を大塚電子製顕微分光器で測定したところ、3.6となった。

【0068】さらに、実施例1と同様の方法でカラーフィルター、およびIPS方式の液晶表示装置を作製したところ、コントラスト値が11と低く、表示品位が著しく低下した。

【0069】なお表1に本発明の実施例、比較例をまとめた。

【0070】

【表1】

